Der Übergang von zweiwertigem in vierwertigen Schwefel.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Wilhelm Otto Rabe

aus Ballenstedt a. H.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1899.

Der Übergang von zweiwertigem in vierwertigen Schwefel.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Wilhelm Otto Rabe

aus Ballenstedt a. H.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1899.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0130

Meiner lieben Mutter gewidmet.

Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung ich die vorliegende Arbeit im chemischen Laboratorium der Kgl. b. Akademie der Wissenschaften zu München ausführte, sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank. Ebenso danke ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf von Baeyer und Herrn Prof. Dr. W. Muthmann für ihr freundliches Interesse und Entgegenkommen.

Inhalt.

I. Einleitung.

II. Experimenteller Teil.

A.

1. Die Merkaptide von Platin, Iridium, Palladium.
2. Einwirkung von Jodalkyl
3. „ „ Bromalkyl } auf Platomerkaptid.
4. „ „ Stickoxyden

B.

1. Einwirkung von Jodäthyl
2. „ „ Bromäthyl
3. „ „ nitrosen Dämpfen } auf Quecksilbermerkaptid.
4. „ „ Ammoniak

C.

Einwirkung von Ammoniak auf „Quecksilbermerkaptosalze".

D.

Einwirkung von Jodalkyl auf Quecksilbersulfid, Kadmiumsulfid, Arsentrisulfid.

III. Theoretische Zusammenfassung.

Einleitung.

Die Entdeckung der merkwürdigen Klasse von Verbindungen, die durch Anlagerung von Alkylsulfiden an Platinchlorür oder Quecksilberchlorid entstehen, fällt schon in das Jahr 1853.[1]) Sie erregte aber damals kein besonderes Interesse, da man diese Verbindungen einfach für molekulare Additionsprodukte erklärte.

Erst eine geraume Zeit später wurde die Aufmerksamkeit wieder auf diese früheren Beobachtungen gelenkt, und zwar durch zwei ausführliche Abhandlungen Blomstrands:[2])

„Über die Sättigungskapazität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels“ und

„Über Schwefelplatinbasen“.

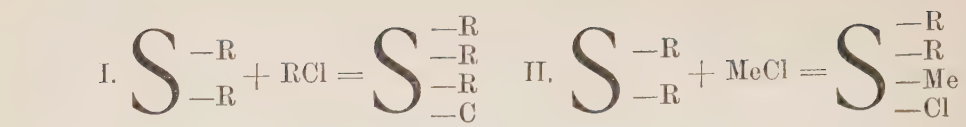
Der nordische Forscher hatte sich in diesen Arbeiten die Aufgabe gestellt, „ältere Beweise anzuführen und neue beizubringen für die Unumgänglichkeit der Annahme eines nach bestimmten Regeln wechselnden statt des immer noch von vielen Chemikern unerlässlich geforderten konstanten Atomwertes“.

Als hauptsächliches Ergebnis geht aus seinen Arbeiten hervor, dass zweiwertiger Schwefel, dessen beide Valenzen an Alkyl gebunden sind, unter Steigerung seines Sättigungsvermögens Metall und Halogen aufzunehmen vermag, wobei dann die Salze der sogenannten „Metallschwefelbasen“ entstehen, die ähnlich den bekannten Triakylsulfinbasen als Metalldiakylsulfine aufzufassen sind. Dies erhellt aus folgenden Formeln:

---

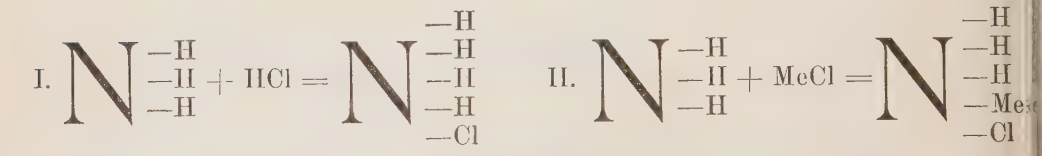
1) Loir, Lieb. Ann. B. 87, p. 371.

2) Blomstrand, Journ. f. pr. Ch. B. 27, p. 190, B. 38, p. 345.



(R = Alkoholradikal) (Me = Metall).

Blomstrand weist dann auf die Analogie dieser Reaktionen mit der Bildung von Ammoniumsalzen hin:

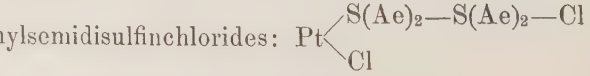


Wir bemerken aber doch auch einen wesentlichen Unterschied zwischen Schwefel und Stickstoff in diesen Reaktionen. Der entschieden mehr negativ wirkende Schwefel muss sich mit drei stärker positiven Elementen oder Gruppen als Wasserstoff vereinigen, um vierwertig unter Bildung von Basen auftreten zu können.

Beim dreiwertigen Stickstoff ist dagegen schon die reine Wasserstoffverbindung unter Erhöhung seines Sättigungsvermögens mit Leichtigkeit einer solchen Salzbildung fähig.

Eine andere höchst interessante Erscheinung, die bei den Platinschwefelbasen auftretende Isomerie, fand damals noch keine abschliessende Erklärung.

Blomstrand beobachtete nämlich, dass von dem Platoäthylsulfinchlorid, dessen empirische Zusammensetzung $Pt[S(C_2H_5)_2Cl]_2$ ist, zwei Isomere existieren, die er als α- und β-Form bezeichnete, dass aber bei den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen merkwürdigerweise immer nur die eine dieser Formen vorkommt. Er zog zum Verständnis dieser Isomerie die Platinammoniakverbindungen heran und gab in Übereinstimmung mit diesen dem zuerst entstehenden α-Chloride die Struktur eines



Es ist also ein Analogon von Peyrones Chlorid.

Dem durch weitere Einwirkung von Äthylsulfid aus diesem ersten sich bildenden zweiten oder β-Chlorid wurde entsprechend Reisets zweitem Chlorid ein symmetrischer Bau zugeschrieben:

$$\beta\text{-Chlorid} = Pt\begin{matrix}S(Ae)_2—Cl\\S(Ae)_2—Cl\end{matrix}$$

Für das Bromid und Jodid, die, wie schon erwähnt, nur in einer Modifikation erhalten waren, nahm Blomstrand nach seiner eigenen Aussage rein hypothetisch ohne experimentelle Belege die symmetrische Form an. Am Schlusse seiner Publikation spricht er noch die Hoffnung aus, dass vielleicht später einmal durch das Studium der Reaktion von Platinäthylmerkaptid mit Jod- bez. Bromäthyl diese Frage eine endgültige Lösung erfahren würde.

Seitdem ist nur eine Arbeit erschienen, die sich mit diesem Gegenstande befasst, und zwar von P. Clason.[1]) Er konstatiert darin, dass die beiden isomeren Chloride sich ausserordentlich leicht in einander umwandeln, schon in Lösungen, die über 60° erwärmt werden. Das Verhalten gegen Silbernitrat dient ihm ebenso wie Blomstrand als Erkennungsreaktion der Isomeren.

Die α-Verbindung giebt nämlich erst allmählich ihr Halogen ab, wenn man ihre alkoholische Lösung mit einer gleichen von Silbernitrat versetzt, während die β-Form sofort unter Ausscheidung von Chlorsilber reagiert. Die Ursache davon ist ohne Zweifel in der verschiedenen Stellung zu suchen, die das Halogen in den beiden Verbindungen einnimmt; das geht auch schon aus der von Blomstrand gegebenen Deutung hervor. Nach ihm muss die symmetrische Form ihr Halogen bedeutend leichter abspalten, weil dieses darin völlig vom Platin getrennt ist, während bei dem unsymmetrischen Chloride, in dem man die Hälfte des Chlors direkt mit Platin verbunden annimmt, seine Herausnahme durch Silber nur schwieriger erfolgen kann.

Abweichend von Blomstrand kommt aber Clason zu dem Schluss, dass in den Bromiden und Jodiden die unsymmetrischen oder α-Verbindungen vorliegen, weil er bei ihrer Umwandlung in das Chlorid jedesmal das α-Chlorid erhalten hat.

Ich habe nun, der Anregung Blomstrands folgend, die Einwirkung von Halogenalkyl auf Platinmerkaptid einer näheren Prüfung

1) P. Clason, Ber. d. d. chem. Ges. B. 28, p. 1498.

unterzogen, um auf diesem Wege vielleicht zur Entscheidung der Frage beizutragen, welche Konstitution man dem Bromid und Jodid des Platoalkylsulfins endgültig zuschreiben soll. Dabei bot sich mir zugleich die Gelegenheit, etwas mehr auf die bisher nur sehr wenig bekannten Merkaptide der Platinmetalle einzugehen. Und indem ich schliesslich meine Versuche auch auf das Merkaptid und Sulfid des Quecksilbers sowie noch einige andere Sulfide ausdehnte, gestaltete sich die Aufgabe meiner Arbeit zu der mehr allgemeinen, weitere experimentelle Erfahrungen über das Verhalten des Schwefels zu sammeln, der in dem einen Falle gleichzeitig an Metall und Alkyl gebunden ist, im anderen aber zweifach an Metall.

Die wesentlichen Ergebnisse meiner Versuche im Zusammenhang mit den daraus zu ziehenden theoretischen Folgerungen werden den Inhalt einer besonderen Zusammenfassung am Schlusse der Arbeit bilden.

Experimenteller Teil.

Merkaptide von Platin, Iridium und Palladium.

Die in der Litteratur vorhandenen Angaben [1]) über Darstellung, Eigenschaften und Analyse von Merkaptiden der Platinmetalle beschränken sich auf so kurze Mitteilungen, dass es mir nicht überflüssig erschien, diese Verbindungen etwas näher zu untersuchen. Im folgenden will ich kurz über die dabei erzielten Resultate berichten.

Zunächst möchte ich die im allgemeinen von mir gewählten analytischen Methoden beschreiben, um mich später auf die Erwähnung besonderer Abänderungen in diesen Verfahren beschränken zu können.

Für die Metallbestimmung wurden die Substanzen vor dem Glühen vollständig durch concentrierte Schwefelsäure zerstört und so die sonst leicht beim Glühen eintretende Verflüchtigung von Metall vermieden.

Der Schwefel wurde nach der Methode von Karius bestimmt, durch sechsstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 270° im Einschmelzrohre. Dabei wurde im allgemeinen vollständige Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure erreicht. Vor der Fällung mit Baryumchlorid musste der verdünnte Röhreninhalt noch von den ausgeschiedenen unlöslichen Platinoxyden abfiltriert werden.

Zur Verbrennung mischte ich die Substanzen mit gepulvertem Bleichromate und legte ausserdem am Ende des Rohres eine Schicht ziemlich kühl gehaltenen körnigen Bleichromates vor, um das Übertreten von Oxyden des Schwefels in den Kaliapparat möglichst zu

1) Zeise, Lieb. Ann. B. 11, p. 1; P. Claesson, Journ. f. pr. Ch. II. B. 15, p. 205.

verhüten. Dazu trat dann bei den jodhaltigen Körpern noch eine blanke Silberspirale.

Das Jod wurde durch Glühen mit halogenfreiem Kalk in Jodkalzium übergeführt, ebenso auch der sich hierbei stets in geringer Menge bildende jodsaure Kalk durch Reduktion mit schwefeliger Säure. Sämmtliches Jod wurde als Jodsilber gefällt und gewogen.

Die Äthylmerkaptide der Metalle Platin, Iridium, Palladium entstehen unter lebhafter Wärmeentwicklung, wenn man zu Platinchlorür oder Platinchloridchlorwasserstoff, zu Iridiumsesquichlorid und zu Palladiumchlorür das Äthylmerkaptan ohne Verdünnungsmittel fügt. Chlorwasserstoff entweicht dabei fast so rasch, wie wenn man Chlornatrium mit concentrierter Schwefelsäure zusammenbringt. Alle drei Verbindungen sind hellgelb bis orange gefärbte amorphe Körper, die in Wasser, Alkohol und den sonstigen gebräuchlichen Solventien nicht löslich sind.

Das Platomerkaptid ist sehr beständig. Man kann es stundenlang auf 100° erwärmen, ohne dass eine Gewichtsabnahme stattfindet. Salzsäure und Natronlauge greifen es nicht an; ebensowenig auch Reduktionsmittel wie Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam und Wasser. Mit rauchender Salpetersäure im Überschuss entsteht eine rotbraune Lösung.

Erhitzt man das Merkaptid für sich, so tritt erst Schwärzung ein, dann vollständige Zersetzung unter Erglühen und Flammenerscheinung. Aus der Analyse ergiebt sich die Zusammensetzung $Pt(SC_2H_5)_2$:

Berechnet für $Pt(SC_2H_5)_2$:		Gefunden:
61,3 %	Pt	61,02 %
20,3	S	20,56
15,25	C	14,97
3,17	H	3,2

Wird bei der Darstellung von Platinmerkaptid aus Platinchloridchlorwasserstoff eine Erwärmung möglichst vermieden, was sich schon durch Arbeiten in verdünnten Lösungen erreichen lässt, so fällt statt des eben besprochenen eigelben Platomerkaptides ein mehr orangefarbiger flockiger Niederschlag aus, der an der Luft rasch an Gewicht verliert und in das gewöhnliche Platomerkaptid übergeht. Diese Umwandlung wird durch verminderten Druck oder erhöhte Temperatur noch beschleunigt. Das zur Analyse verwandte Material konnte wegen dieser Zersetzlichkeit nicht genügend getrocknet werden, woraus sich

wahrscheinlich das Defizit in den Zahlen von Platin und Kohlenstoff erklärt.

Trotzdem geht aus der Analyse mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Verbindung ein Platinimerkaptid ist.

Berechnet für $Pt(SC_2H_5)_4$:		Gefunden:
44,18 %	Pt	42,4 %
22,0	C	20,25
4,6	H	5,06

Nach einer Angabe von Claesson[1]) wirkt Merkaptan auf die niederen Oxydationsstufen der Metalle Osmium, Iridium und Ruthenium überhaupt nicht ein, während es die höheren nur reduziert. Ich habe aber aus Iridiumsesquichlorid ganz glatt ein orange gefärbtes Merkaptid erhalten, das seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach vollkommen dem Platomerkaptide entspricht:

Berechnet für $Ir(SC_2H_5)_2$:		Gefunden:
15,3 %	C	15,7 %
3,2	H	3,15

Aus Palladiumchlorür und Merkaptan entsteht ein hellgelbes Merkaptid, das dem vorigen in seinem ganzen Verhalten ausserordentlich ähnelt. Seine Formel ist $Pd(SC_2H_5)_2$:

Berechnet für $Pd(SC_2H_5)_2$:		Gefunden:
46,5 %	Pd	46,45 %
28,07	S	28,10

Einwirkung von Halogenalkyl auf Platomerkaptid.

Das Platoäthylmerkaptid wurde zunächst der Einwirkung von Jodäthyl unterworfen. Unter gewöhnlichen Bedingungen war hier keine Reaktion zu bemerken; auch durch Kochen oder andauerndes Digerieren mit dem Halogenalkyl wurde das Merkaptid nicht im mindesten angegriffen. Eine Veränderung trat erst ein, als ich das Reaktionsgemisch der Erwärmung bei gesteigertem Drucke aussetzte, der sich ja schon oft als wertvolles Hilfsmittel erwiesen hat, besonders bei derartigen Anlagerungsreaktionen.

Ich erhitzte das Merkaptid drei Tage lang mit Äthyljodid in einer Druckflasche auf 75° und erhielt so neben einer geringen Menge

1) Vgl. C. c.

dunklen Harzes einen rotbraunen Körper, der in Wasser unlöslich, in Alkohol, Sprit, Äther, Ligroin schwer löslich ist. Er wird aber in reichlicher Menge von Chloroform und Benzol aufgenommen, die sich dabei schön dunkelrot färben. Aus letzterem Lösungsmittel bekam ich ihn nach zweimaligem Umkrystallisieren in grossen roten monosymmetrischen Krystallen, die bei 136—137° zu einer gleichgefärbten Flüssigkeit schmelzen. Erhitzt man stärker, so bläht sich die Masse stark auf und gibt gelbe Dämpfe ab; dann entweicht Jod und schliesslich bleibt glänzender Platinschwamm zurück. Das ganze Verhalten dieser Substanz, ihr Schmelzpunkt und Krystallsystem zeigen, dass sie identisch mit dem Platoäthylsulfinjodid ist, das Blomstrand[1]) früher durch Erhitzen einer Kaliumplatinjodürlösung mit Schwefeläthyl und auch durch Umsetzung von Platoäthylsulfinsulfat

$$Pt\begin{matrix}S(Ae)_2\\S(Ae)_2\end{matrix}SO_4 + 7H_2O$$

mit Jodkalium bekommen hatte. Die Analyse bestätigt diesen Schluss:

Berechnet für $Pt(SAe_2)_2J_2$:		Gefunden:
31,00%	Pt	30,92%
15,25	C	14,95
3,18	H	3,20

Wenn man an Stelle von Jodäthyl das Jodmethyl verwendet, so vollzieht sich ein ganz entsprechender Prozess. Nur findet die Einwirkung in diesem Falle etwas schneller statt. Das Merkaptid war schon nach 12stündigem Erhitzen auf 70—80° in der Druckflasche in eine der vorigen sehr ähnliche Substanz verwandelt, was Aussehen, Löslichkeit u. s. w. betrifft. Der Schmelzpunkt des ebenfalls aus Benzol umkrystallisierten Produktes liegt bei 98°. Aus der Analyse geht hervor, dass wir es hier mit einem Analogon des eben beschriebenen Platoäthylsulfinjodides zu thun haben, indem an Stelle von Äthylsulfid Methyläthylsulfid getreten ist. Die Resultate der Analyse sind folgende:

Berechnet für $Pt[S(C_2H_5 . CH_3)]_2J_2$:		Gefunden:	
32,44%	Pt	32,35%	
11,97	C	11,4	11,71%
2,66	H	2,5	2,56
42,26	J	42,5	

1) Blomstrand-Rudelius, Journ. f. pr. Ch. Ber. 38, pag. 351, 353.

Es ist interessant, dass die alkoholische Lösung dieses Körpers mit Silbernitrat versetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur und in kurzer Zeit alles Jod als Jodsilber fallen lässt.

Leider ist es mir nicht gelungen, durch Anwendung von Bromäthyl das entsprechende Platoäthylsulfinbromid darzustellen. Denn obgleich ich das Platomerkaptid 48 Stunden mit diesem Alkylhaloide auf 100° im Bombenrohre erhitzte, trat keine Reaktion ein.

Einwirkung von Stickoxyden auf Platomerkaptid.

Auch meine Versuche, durch Stickoxyd oder nitrose Dämpfe den Schwefel des Merkaptides in Reaktion zu ziehen, fanden ein negatives Resultat.

Molekulargewichtsbestimmung von Platoäthylsulfinjodid.

Ich möchte schliesslich noch das Ergebnis einer Molekulargewichtsbestimmung des Platoäthylsulfinjodides anführen, die nach der Methode von Raoult im Beckmann'schen Apparate ausgeführt wurde. Als Lösungsmittel kam Benzol zur Anwendung, das durch viermalige Krystallisation genügend gereinigt war. Vor der eigentlichen Bestimmung ermittelte ich die Gefrierpunktskonstante des Benzols, indem ich die Depression einer Lösung von reinem Naphtalin darin untersuchte. Ich fand folgende Zahlen:

	Abgewogenes Naphtalin:		Abgewogenes Benzol:
	0,409 g	in	20,01 g
d. h.	2,045 g	„	100,00 g

Gefrierpunkt des Benzols:	Gefrierpunkt der Lösung:
$t_1 = 5{,}445°$	$t'_1 = 4{,}650°$
$t_2 = 5{,}445$	$t'_2 = 4{,}650$

Molekulare Depression: $D = t - t' = 0{,}795°$.

Daraus berechnet sich nach der Gleichung von Raoult die Konstante des Lösungsmittels:

$$C = \frac{M \cdot D}{p} = 49{,}76$$

M = Molekulargewicht von Naphtalin = 128

p = Anzahl g Naphtalin in 100 g Benzol = 2,045.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte:

Abgewog. g $Pt(SAe_2)_2J_2$:		Abgewog. g Benzol:
0,0757 g	in	17,60 g
d. h. 0,4301 g	„	100,00 g

Gefrierpunkt des Benzols:	Gefrierpunkt der Lösung:
$t_1 = 4{,}050^0$	$t'_1 = 4{,}016^0$
$t_2 = 4{,}050$	$t'_2 = 4{,}016$

Molekulare Depression: $D = 0{,}034^0$.

Daraus folgt für das Molekulargewicht von dem Platoäthylsulfinjodid der Wert 629.

$$M = \frac{C \cdot p}{D} = 629.$$

Berechneter Wert = 629.

Quecksilbermerkaptid und Halogenalkyl.

Eine Prüfung des Verhaltens von Quecksilbermerkaptid gegen Halogenalkyl erschien mir deshalb wichtig, weil Loir[1]) seiner Zeit ähnliche Verbindungen von Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid mit Alkylsulfid bekommen hatte, wie vom Platinchlorür. Solche Körper wie $HgCl_2 . S(C_2H_5)_2$, $HgJ_2 . S(CH_3)_2$ und andere waren von ihm teils direkt durch Vereinigung von Quecksilberhaloid und Alkylsulfid dargestellt worden, teils durch Einwirkung von Halogenalkyl in alkoholischer Lösung auf Quecksilbersulfid im Rohre bei 100°.

Es stand also zu erwarten, dass die Reaktion des Merkaptides mit Halogenalkyl vielleicht auch hier wieder, ebenso wie bei dem Platomerkaptide, zu den gleichen Resultaten führen würde.

Ich wählte für die Darstellung von Quecksilbermerkaptid das von P. Claesson[2]) empfohlene Verfahren, nämlich aus wässeriger Quecksilbercyanidlösung und Merkaptan. Dabei fand vollkommene Umsetzung statt. Das Merkaptid schied sich als weisse, verfilzte Masse aus, die sich beim Erhitzen als farbloses Öl am Boden des Gefässes ansammelte und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Der Schmelzpunkt des zweimal aus Alkohol umkrystallisierten Produktes lag bei 77°.

---

1) Loir, Lieb. Ann. B. 87, p. 371; B. 107, p. 234.
2) P. Claesson, Journ. f. pr. Ch. II. B. 15, p. 205.

Das trockene Merkaptid wurde in einem Kölbchen mit einem grossen Überschuss von Jodäthyl angesetzt. Beim Schütteln und ganz gelinden Erwärmen erfolgte bald klare Lösung. Als ich diese Lösung etwas stärker auf 40—50° erwärmte, schied sich nach einiger Zeit plötzlich unter lebhafter Reaktion ein weissgelber fein krystallinischer Niederschlag aus. Er ist in Alkohol, Wasser und allen gebräuchlichen Solventien fast unlöslich. Die durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigte Substanz schmolz bei 189° zu einer roten Flüssigkeit. Sie erwies sich unter dem Mikroskope betrachtet als ein durchaus einheitlicher aus kleinen schwach doppeltbrechenden Kryställchen bestehender Körper.

Zur Analyse ist folgendes zu bemerken:

Schwefel und Jod wurden nach der Methode von Karius bestimmt, wobei die teilweise Oxydation des Jodes zu Jodsäure Berücksichtigung fand.

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat ausgeführt; ausserdem lagen natürlich am Ende des Rohres noch körniges Bleichromat und eine blanke Silberspirale, um schwefelige Säure und Halogen zu binden.

Bei den ersten Quecksilberbestimmungen dampfte ich die Substanz mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade vollständig zu Trockne ein und löste den Rückstand in Wasser und verdünnter Salzsäure. In diese Lösung wurde dann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Trotz gründlichen Auswaschens des Quecksilbersulfidniederschlages mit Schwefelkohlenstoff, der durch Destillation über Kalomel gereinigt war, ergab sich immer ein Plus, wie man aus den mit * versehenen Zahlen für Quecksilber ersieht. Es stellte sich bei der Untersuchung des Sulfides heraus, dass es immer etwas Jod enthielt, das diesen Fehler verursacht hatte. Eine andere Bestimmung durch Glühen mit Soda im Rohre und direkte Wägung des Quecksilbers lieferte ein besseres Resultat.

Berechnet für $Hg(SC_2H_5)J$:		Gefunden:
51,56%	Hg	55,6*, 55,42*, 51,61
32,64	J	32,50, 32,76
6,26	C	6,2
1,29	H	1,36
8,29	S	8,42

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass ein Körper von der empirischen Formel $Hg(SC_2H_5)J$ enstanden ist. Ich will erst in der theo-

retischen Zusammenfassung am Schlusse der Arbeit näher darauf eingehen, ob man ihn als eine „gemischte Verbindung“ oder als ein Doppelsalz von Quecksilbermerkaptid und Quecksilberjodid auffassen soll.

Die Verbindung kann stundenlang mit Wasser oder Alkohol gekocht werden, ohne dass irgend eine Zersetzung, etwa in Jodid und Merkaptid, eintritt.

Concentrierte Schwefelsäure macht aus ihr weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen Jod und Jodwasserstoff frei. Kochende Natronlauge verwandelt sie in eine geschmolzene orangefarbene Masse, die noch Quecksilber und Merkaptan, aber kein Halogen mehr enthält. Es ist vermutlich ein Oxymerkaptid. Cyankalium löst das „Quecksilbermerkaptojodid“ unter Merkaptanentwicklung auf.

Debus[1]) erwähnt, dass er aus einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid und Merkaptan einen weissen krystallinischen Niederschlag erhalten hat, den er auf Grund seiner Analyse als ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid und Quecksilbermerkaptid betrachtete. Als charakteristische Eigenschaft der Verbindung giebt er ihre Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln an. Da ich vermutete, dass Debus damals das meinem Jodid entsprechende Chlorid bekommen hat, so stellte ich den analogen Versuch mit Quecksilberjodid und Merkaptan an.

Thatsächlich entsteht auch auf diese Weise das Quecksilbermerkaptojodid.

Fasst man die Verbindung als ein Doppelsalz auf, so liegt noch eine dritte Darstellungsweise nahe, nämlich aus den beiden komponierenden Salzen. Als ich deshalb die alkoholischen Lösungen von 4,5 g Quecksilberjodid und 3,2 g Merkaptid zusammengoss, fiel eine glänzende krystallinische Substanz aus, die sich als identisch mit der aus Quecksilbermerkaptid und Jodäthyl erhaltenen erwies.

Trotzdem muss ich, wie später auseinandergesetzt werden soll, diese Verbindung als ein Merkaptojodid $Hg\begin{matrix}-J\\-SC_2H_5\end{matrix}$ auffassen und nicht als ein additionelles Produkt $HgJ_2 . Hg(SC_2H_5)_2$.

Die Einwirkung von Jodäthyl auf Quecksilbermerkaptid geht aber noch weiter als bis zur Bildung des eben beschriebenen Merkaptojodides. Erhitzt man nämlich nach dessen Ausscheidung das

---

1) Debus, Lieb. Annal. B. 72, p. 18.

Reaktionsgemisch längere Zeit auf 80—100°, wobei aber immer genügende Mengen von Jodäthyl vorhanden sein müssen, so sammelt sich schliesslich am Boden des Kolbens ein durchsichtiges gelbes Öl an, das beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt. Ich entfernte durch Abdampfen Jodäthyl und gebildetes Schwefeläthyl, wusch dann den Rückstand mit Alkoholäther und behandelte ihn endlich mit siedendem Methylalkohol. Dabei löste sich alles bis auf einen kleinen Rückstand, der aus unverändertem Merkaptojodid bestand. Aus der Lösung krystallisierten dann beim Erkalten und Eindunsten schön gelbe glänzende Nadeln, die bei 100° schmolzen. Als ich sie unter dem Mikroskope untersuchte, bemerkte ich aber, dass sie nicht einheitlich, sondern ein Gemenge eines gelben und eines fast farblosen Körpers waren. Die Scheidung dieser beiden bereitete wegen ihres sehr ähnlichen Verhaltens einige Schwierigkeiten. Das Aceton erwies sich schliesslich als geeignetes Trennungsmittel, da es bei gewöhnlicher Temperatur nur die gelbe Verbindung löst, die in reinem Zustand bei 107,5° schmilzt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Berechnet für $HgJ_2 . SJ(C_2H_5)_3$:		Gefunden:
28,57 %	Hg	28,70 %
10,34	C	10,14
2,15	H	2,47
54,31	J	54,04

Dieses Resultat in Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkte und dem sonstigen Verhalten der Verbindung beweisen, dass hier dasselbe Produkt entstanden ist, das Patein[1]) aus einer wässerigen Lösung von Triäthylsulfinjodid und einer alkoholischen von Quecksilberjodid dargestellt hat. Derartige Doppelsalze von Metalljodiden mit Sulfinjodiden sind schon in grösserer Zahl bekannt. Ich verweise nur auf die Publikationen von Jörgensen,[2]) Kraut,[3]) Krüger,[4]) Klinger und Maassen.[5])

Diese letzten beiden Forscher haben solche Verbindungen einmal aus Metallsulfiden und Jodalkyl bekommen; sonst ist in allen

---

1) Patein, Bull. d. l. soc. chim. 1889. B. 2 p. 161.
2) Jörgensen, Journ. f. pr. Ch. B. 6, p. 82.
3) Kraut, Lieb. Ann. B. 210, p. 321.
4) Krüger, Journ. f. pr. Ch. B. 14, p. 195.
5) Klinger-Maassen, Lieb. Ann. B. 243, p. 193; B. 252 p. 256.

diesen Arbeiten die Darstellungsweise dieselbe, nämlich einfach durch Vereinigung des Metalljodides mit dem fertigen Sulfinsalz. Bei meinem Versuche dagegen haben sich sowohl Sulfinjodid wie Metalljodid erst während der Reaktion gebildet.

Der Verlauf der Einwirkung von Jodäthyl auf Quecksilbermerkaptid ist also folgender:

I. $Hg(SC_2H_5)_2 + JC_2H_5 = Hg(SC_2H_5)J + S(C_2H_5)_2$

oder $Hg(SC_2H_5)_2 + 2JC_2H_5 = HgJ_2 + 2S(C_2H_5)_2$

II. $S(C_2H_5)_2 + JC_2H_5 = SJ(C_2H_5)_3$

III. $[HgJ_2 + SJ(C_2H_5)_3]$

Um diese Deutung der Reaktion einwurfsfrei zu gestalten, musste ich noch versuchen, in meiner Verbindung das Vorhandensein der Sulfinbase nachzuweisen. Dazu wurde die Substanz in weingeistiger Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und in dem Filtrate vom Quecksilbersulfide das Sulfinjodid identifiziert. Dieses wurde noch in die zugehörige Base mit stark alkalischer Reaktion verwandelt.

Die farblose Substanz, die ich zusammen mit dem Quecksilberjodid-Triäthylsulfinjodid bekommen hatte, stellt das dritte Produkt der Reaktion von Quecksilbermerkaptid mit Jodäthyl dar. Sie löst sich in siedendem Alkohol und Aceton ziemlich leicht, während sie bei gewöhnlicher Temperatur nur in geringer Menge von diesen Lösungsmitteln aufgenommen wird. So war es möglich, sie durch fraktionierte Krystallisation völlig zu reinigen. Sie schmilzt bei 147°. Ihre Analyse zeigt, dass sie sich durch den Mehrgehalt eines Moleküles Triäthylsulfinjodid von der vorigen Verbindung unterscheidet, also die Formel $HgJ_2 . [SJ(C_2H_5)_3]_2$ besitzt.

Berechnet für $HgJ_2 . [SJ(C_2H_5)_3]_2$:		Gefunden:
21,15%	Hg	21,46%
53,56	J	53,41
14,77	C	15,0
3,2	H	3,42

Es ist noch zu erwähnen, dass der Schwefel in diesen beiden letzten Verbindungen nach der Methode von Karius nicht bestimmt werden konnte, weil auch bei hoher Temperatur und langdauernder Einwirkung der rauchenden Salpetersäure nur geringfügige Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure erzielt wurde. Auch das Verfahren, ihn durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zu oxydieren, liess sich nicht verwenden, da hierbei Verluste durch Verflüchtigung unvermeidlich waren.

Aus den bisherigen Resultaten geht hervor, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen das Verhalten des Quecksilbermerkaptides gegenüber Jodäthyl durchaus von dem des Platomerkaptides verschieden ist. Es war nun noch die Möglichkeit vorhanden, dass vielleicht unter ähnlichen Bedingungen wie beim Platin die Reaktion einen anderen Verlauf nehmen würde. Das bestätigte sich aber nicht, wie folgender Versuch zeigt.

Ich erwärmte Quecksilbermerkaptid 80 Stunden lang mit Jodäthyl auf ca. 75° in der Druckflasche. Dabei bildete sich nur die zuletzt beschriebene Verbindung

Quecksilberjodid + 2 Sulfinjodid.

Der Schmelzpunkt 147° und die Analyse beweisen es.

Berechnet für $HgJ_2 . [SJ(C_2H_5)_3]_2$:		Gefunden:
21,15 %	Hg	21,4 %
14,77	C	14,62
3,2	H	3,31
53,56	J	53,78

Das Bromäthyl, dessen Einwirkung auf Quecksilbermerkaptid ich nun untersuchte, verhält sich ganz analog wie Jodäthyl; nur verlaufen die Reaktionen etwas träger.

Beim ersten Versuche wurde das Quecksilbermerkaptid zwei Wochen lang mit Bromäthyl bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Drucke digeriert. Es verwandelte sich zum grössten Teile in eine feine seidenglänzende Substanz, die in besserer Ausbeute durch 24stündiges Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 40—50° in der Druckflasche erhalten wurde.

Ich konnte jedoch in beiden Fällen durch Auskochen mit Alkohol noch unverändertes Merkaptid entziehen. Die reine Substanz krystallisiert, wie die Betrachtung unter dem Mikroskope zeigt, in feinen schwach doppelbrechenden Täfelchen mit gerader Auslöschung. Sie färbt sich über 190° gelb und sintert bei 202—203° etwas zusammen.

Zur Quecksilberbestimmung konnte in diesem Falle nicht mit Salpetersäure eingedampft werden, weil sich dabei Quecksilberbromid verflüchtigen würde. Ich zersetzte deshalb die Verbindung mit rauchender Salzsäure unter Zusatz von Chlornatrium. Die analytischen Daten sind folgende:

Berechnet für $Hg(SC_2H_5)Br$:		Gefunden:
58,5 %	Hg	58,32 %
23,53	Br	23,50
7,06	C	7,21
1,47	H	1,50
9,41	S	9,33

Es ist also das dem Quecksilbermerkaptojodide entsprechende Bromid entstanden. Die Analogie der beiden Verbindungen gilt aber nicht nur für ihre Entstehung und Zusammensetzung, sondern auch für ihre Eigenschaften, wie Löslichkeit, Verhalten gegen concentrierte Schwefelsäure, Salzsäure, Natronlauge, Cyankalium u. s. w. Auch das Merkaptobromid konnte stundenlang mit Wasser gekocht werden, ohne dass ein Zerfall, etwa in Merkaptid und Bromid des Quecksilbers, zu bemerken war.

Das Quecksilbermerkaptid wurde ferner mit Bromäthyl 48 Stunden lang in der Druckflasche auf 75° erwärmt, wobei ein farbloser grosskrystallinischer Körper resultierte. Die genauere Untersuchung des schon bei 73° schmelzenden Produktes lehrte, dass hier wieder in Übereinstimmung mit den beim Jodäthyl gemachten Erfahrungen ein Gemisch vorlag, dessen Trennung erhebliche Schwierigkeiten bot. Schliesslich gelang es mir, durch wiederholte fraktionierte Krystallisationen aus Aceton und Methylalkohol einheitliche schön glänzende dünne Plättchen mit dem konstanten Schmelzpunkt 104° daraus zu isolieren. Sie erwiesen sich unter dem Mikroskope als schwach doppelbrechende Krystalle des monosymmetrischen Systems mit Zwillingsbildung. Ihr ganzer Habitus ähnelt dem des Borax.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Berechnet für $HgBr_2 . [BrS(C_2H_5)_3]$:		Gefunden:
35,65 %	Hg	35,5 %
43,0	Br	43,24
12,9	C	13,01
2,68	H	2,74

Die Verbindung ist also das Doppelsalz Quecksilberbromid + Sulfinbromid:

$$HgBr_2 . SBr(C_2H_5)_3.$$

Zur Sicherstellung des Resultates konstatierte ich auch hier auf die schon beschriebene Art das Vorhandensein eines Sulfinsalzes.

Der zweite Bestandteil des Gemisches konnte trotz aller Bemühung nicht völlig rein erhalten werden. Die Schmelzpunkte lagen zwischen 139° und 145°. Jedoch lassen die analytischen Zahlen verschiedener Proben erkennen, dass er in der Hauptsache aus der Verbindung Quecksilberbromid + 2 Sulfinbromid $HgBr_2 . [SBr(C_2H_5)_3]_2$ besteht, deren Bildung ja auch durch den bisherigen Verlauf der Reaktion sehr wahrscheinlich gemacht wird.

Berechnet für $HgBr_2 . [SBr(C_2H_5)_3]_2$:		Gefunden:	
26,3 %	Hg	27,5 %;	26,88 %
42,27	Br	42,63	
19,0	C	18,32;	18,56
3,96	H	3,45;	3,5

Einwirkung nitroser Dämpfe auf Quecksilbermerkaptid.

Entsprechend den beim Platomerkaptide angestellten Versuchen studierte ich noch das Verhalten von Quecksilbermerkaptid gegenüber nitrosen Dämpfen.

Ich leitete zu dem Zwecke einen Strom von nitrosen Dämpfen, die aus Natriumnitrit und rauchender Salpetersäure entwickelt wurden, durch eine alkoholische Lösung von Quecksilbermerkaptid. Es trat dabei zuerst eine Rotfärbung auf. Während diese allmählich wieder verschwand, fiel aus der Lösung ein feinpulveriger weisser Niederschlag aus. Dieser wurde gründlich mit Wasser gewaschen, dann einigemale mit Alkohol ausgekocht und schliesslich auf Thon im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Verbindung ist farblos, amorph und unlöslich in allen gebräuchlichen Solventien. Sie zersetzt sich beim Erhitzen im Rohre unter Abscheidung eines Quecksilberspiegels und Verkohlung. Concentrierte Salzsäure wirkt lösend, wobei Merkaptan frei gemacht wird. Concentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte klar auf; beim Erwärmen scheidet diese Lösung einen weissen Niederschlag, wahrscheinlich Merkurisulfat, aus, und gleichzeitig entweichen Salpetersäuredämpfe. Mit Ferrosulfat und concentrierter Schwefelsäure tritt die Salpetersäurereaktion ein. Zinnchlorür oder phosphorige Säure reduzieren zu Quecksilber.

Das Verhalten der Substanz gegen Natronlauge und Cyankalium entspricht vollkommen dem der Quecksilbermerkaptohaloide. Kochende Lauge verwandelt nämlich in eine geschmolzene orangebraun gefärbte Masse, die keinen Stickstoff mehr enthält, wohl aber Quecksilber und

Merkaptan. In concentriertem Cyankalium löst sich die Verbindung unter Merkaptanentwicklung.

Das ganze Verhalten dieses Körpers drängte mich zu der Vermutung, ihn als ein den Quecksilbermerkaptohaloiden analoges Produkt zu betrachten, in dem an Stelle des Halogens ein Salpetersäurerest auftritt. Von dieser Ansicht ausgehend, versuchte ich dann, die gleiche Verbindung auch noch auf anderen Wegen darzustellen.

Zunächst beobachtete ich die Einwirkung von rauchender und concentrierter Salpetersäure auf Quecksilbermerkaptid.

In beiden Fällen ist die Reaktion sehr heftig, so dass es sich empfiehlt, sie durch Eiskühlung zu mässigen und die Säure bezw. das Merkaptid nur allmählich in kleinen Portionen zuzugeben. Ob man nämlich die Säure zu überschüssigem Merkaptid fügt oder umgekehrt verfährt, ist gleichgültig. Das Merkaptid verwandelt sich jedesmal in den eben beschriebenen amorphen weissen Körper.

Dieser entsteht schliesslich noch auf eine dritte Art, nämlich beim Zusammengiessen von Quecksilbermerkaptid und Merkurinitratlösungen, in welcher Darstellungsweise er wieder den Merkaptohaloiden entspricht.

Zur Analyse ist folgendes zu bemerken:

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferte erst brauchbare Resultate, als eine frisch reduzierte Kupferspirale von 20—25 cm Länge vorgelegt wurde. Vorher war der über Kalilauge aufgefangene Stickstoff immer noch mit Stickoxyden verunreinigt, die ich durch die Reaktion mit Ferrosulfat und durch die Bildung brauner Stickdioxyddämpfe bei der Vereinigung mit Luft nachweisen konnte.

Um den Schwefel zu bestimmen, wurde die Substanz erst mit rauchender Salpetersäure im Platintiegel eingedampft und dann noch mit einem Gemenge von 1,5 Teilen Kaliumnitrat und 8 Teilen Soda geschmolzen, da der Schwefel bei der Methode von Karius nicht vollständig zu Schwefelsäure oxydiert wurde.

Die Analyse, die mit den auf verschiedenen Wegen gewonnenen Materialien ausgeführt wurde, erwies einmal die Identität aller dieser Produkte und stellte die Zusammensetzung $Hg(SC_2H_5)NO_3$ ausser Zweifel.

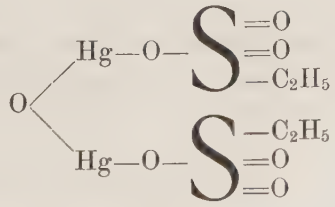
Berechnet für $Hg(SC_2H_5)NO_3$:		Gefunden:		
		a:	b:	c:
61,8 %	Hg	62,2 %	—	62,14 %
7,45	C	—	7,45 %	7,52
1,55	H	—	1,56	1,60
4,35	N	4,47	4,5	—
9,95	S	9,84	—	—

Das Quecksilbermerkaptonitrat löst sich leicht in überschüssiger rauchender Salpetersäure, zumal beim Erwärmen, wobei wieder wie bei der ersten Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilbermerkaptid reichlich Stickoxyde entweichen. Beim Eindampfen hinterlässt die salpetersaure Lösung einen krystallisierten Rückstand. Nachdem ich diesen durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser vollkommen von Salpetersäure befreit hatte, zersetzte ich ihn in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Quecksilbersulfid liess beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein farbloses Öl zurück, das sich stärker erhitzt unter Verkohlung in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd zersetzte. Es war freie Äthylsulfonsäure. Sie löste Quecksilberoxyd glatt auf, und ich erhielt aus dieser Lösung nach dem Eindampfen und Trocknen des Rückstandes über Schwefelsäure im Vacuum das Quecksilbersalz der Äthylsulfonsäure in seinen charakteristischen grossen zerfliesslichen Tafeln.

Man kann also bei der Reaktion von concentrierter Salpetersäure mit Quecksilbermerkaptid zwei Phasen unterscheiden. In der ersten wird nur die Hälfte des Merkaptans zu Sulfonsäure oxydiert, und es scheidet sich das unlösliche Zwischenprodukt $Hg(SC_2H_5)NO_3$ aus. Dieses wird dann bei erneutem Einfluss von rauchender Salpetersäure ebenfalls zerstört, indem auch der zweite Merkaptanrest in Sulfonsäure übergeht.

Claesson,[1]) der auch einmal die Reaktion von Quecksilbermerkaptid mit Salpetersäure untersucht hat, bekam dabei dasselbe charakteristische Zwischenprodukt.

Er erklärt es aber irrtümlich für ein basisches Merkurisalz der Äthylsulfonsäure von folgender Formel:



Die Analyse bestätigte scheinbar seine Ansicht, da eine solche Verbindung eine ähnliche prozentuale Zusammensetzung wie das Merkaptonitrat hat.

---

1) Claesson, J. f. pr. Ch. II. B. 15, p. 205.

Berechnet für $Hg_2O(SO_3C_2H_5)_2$:

62,9 %	Hg
7,6	C
1,6	H
10,1	S

Der Gehalt der Substanz an Stickstoff und das Vorhandensein eines unveränderten Merkaptanrestes in ihr müssen Claesson entgangen sein. Seine sonstigen Angaben über diese Verbindung stimmen völlig mit meinen Beobachtungen überein.

Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilbermerkaptid.

Das Resultat war negativ. Das heisst, alle meine Versuche, auf irgend eine Weise Ammoniak in das Merkaptid einzuführen, schlugen fehl. Es scheint also, dass das mit zwei Merkaptanresten verbundene Quecksilber nicht mehr im stande ist, mit Ammoniak zu reagieren, das doch sonst durch seine besonders kräftige Wirkung auf Quecksilbersalze ausgezeichnet ist.

Einwirkung von Ammoniak auf die Merkaptosalze.

In den Merkaptosalzen dagegen, die man ja als halbseitig substituiertes Merkaptid auffassen kann, ist durch den Ersatz eines Merkaptanrestes durch Halogen, bezw. Salpetersäure die Fähigkeit, mit Ammoniak zu reagieren, zum Teil wieder vorhanden.

Ich untersuchte zunächst das Quecksilbermerkaptojodid auf sein Verhalten gegen Ammoniak.

Es wurde

1. mit concentriertem Ammoniakwasser, spezifisches Gewicht 0,91, bei gewöhnlicher Temperatur drei Tage lang digeriert;

2. mit demselben Ammoniakwasser gekocht;

3. unter absolutem Alkohol und unter wasserfreiem Äther mit trockenem Ammoniakgas behandelt;

4. 24 Stunden lang mit concentriertem Ammoniak Wasser unter Druck auf 75° erwärmt.

Allein in keinem Falle war irgend eine Einwirkung sichtbar.

Das Merkaptobromid zeigte ein anderes Verhalten. Als ich diese Verbindung längere Zeit unter absolutem Alkohol der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas aussetzte, verwandelte sie sich in ein feines weisses Pulver, das sich unter dem Mikroskope als vollkommen

einheitlich erwies. Es färbt sich bei schwachem Erhitzen gelb, während es in höherer Temperatur unter Bildung eines Quecksilberspiegels verkohlt. Kochen mit Natronlauge oder Erhitzen mit Natronkalk entwickelt Ammoniak. In Salzsäure löst sich das Pulver, wobei Merkaptan entweicht. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

Berechnet für $[Hg(SC_2H_5)Br]_2NH_3$:		Gefunden:
57,10 %	Hg	57,02 %
22,95	Br	22,67
6,9	C	7,15
1,8	H	1,62
2,0	N	2,17, 2,2
9,17	S	8,8

Es ist also eine Verbindung von zwei Molekülen Quecksilbermerkaptobromid mit einem Molekül Ammoniak: $[Hg(SC_2H_5)Br]_2NH^3$. Sie entsteht auch aus Merkaptobromid und Ammoniak unter absolutem Äther.

Mit wässerigem Ammoniak bilden sich mehrere Verbindungen nebeneinander, die ausserdem sehr leicht tiefergreifende Zersetzung erleiden.

Auch das Merkaptonitrat giebt ein ammoniakhaltendes Produkt. Wenn man es nämlich unter absolutem Alkohol mit Ammoniak sättigt, so geht ein Teil in Lösung, aus der sofort nach dem Filtrieren schön glänzende Blättchen mit ziemlich starker Doppelbrechung krystallisieren. Salzsäure zersetzt sie unter Merkaptanabspaltung; Natronlauge macht beim Erwärmen Ammoniak aus ihnen frei. Sie geben mit Ferrosulfat und concentrierter Schwefelsäure die Salpetersäurereaktion. Aus den Zahlen der Analyse ist zu ersehen, dass in diesem Körper auf ein Molekül Merkaptonitrat ein Molekül Ammoniak kommt. Seine Formel ist also: $[Hg(SC_2H_5)NO_3]NH_3$.

Berechnet für $[Hg(SC_2H_5)NO_3]NH_3$:		Gefunden:
7,08 %	C	6,91 %
2,36	H	2,18
8,26	N	8,46

Damit bin ich am Schlusse meiner experimentellen Untersuchung der Merkaptide angelangt.

Ich will nun an dieser Stelle noch über meine leider erfolglosen Versuche berichten, die Molekulargrösse von einer der merkwürdigen Merkaptoverbindungen zu ermitteln.

Obwohl, wie schon erwähnt, die ausserordentlich geringe Löslichkeit in allen gebräuchlichen Solventien eine gemeinsame Eigenschaft der drei Merkaptosalze ist, fand ich schliesslich doch zwei Lösungsmittel, nämlich Phenol und Pyridin.

Das Phenol wirkt bei 120° einigermassen lösend auf das Merkaptojodid. Wenn auch bei der hohen Temperatur eine Zersetzung durch das Lösungsmittel nicht ausgeschlossen war, versuchte ich trotzdem, damit eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode im Eykmann'schen Apparat auszuführen. Sie scheiterte aber daran, dass sich selbst in grosser Verdünnung die gelöste Substanz schon bei 90° wieder ausschied, also noch 50° über dem Gefrierpunkte des Phenols.

Das Pyridin wurde kürzlich von Werner[1]) und Schmuilow zum erstenmale für Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode verwandt. Die Reinigung des Pyridins geschah in folgender Weise.

Käuflich reinstes Pyridin wurde mit 5% reiner concentrierter Salzsäure versetzt, dann fraktioniert und die bei 112—114° übergehende Menge aufgefangen. Diese liess ich 24 Stunden über festem Ätzkali stehen, fraktionierte sie wieder und trocknete dann über geglühtem Kaliumkarbonat. Bei der nun folgenden Destillation wurde der bei 113° übergehende Teil besonders aufgefangen und zur Molekulargewichtsbestimmung von Merkapto-Bromid und -Jodid benutzt. Ich untersuchte damit Lösungen wechselnder Concentration im Beckmann'schen Apparate.

Das reine Lösungsmittel siedete schon nach 1—2 Stunden konstant bis zu 0,005°. Bei den Lösungen dagegen trat kein dauernd konstanter Siedepunkt auf; ich beobachtete vielmehr ein langsames stetiges Steigen des Quecksilberfadens, das auf eine in der Lösung stattfindende Zersetzung hindeutete.

Ich konnte also auch auf diese Weise keine zuverlässigen Werte für das Molekulargewicht erhalten.

Einwirkung von Jodalkyl auf Quecksilbersulfid, Kadmiumsulfid, Arsentrisulfid.

Nachdem ich im vorstehenden Teile die Resultate meines Studiums von Platomerkaptid und Quecksilbermerkaptid angeführt habe, will ich nun noch zur Beschreibung der Versuche übergehen, die ich mit

1) Werner, Zeitschr. für anorg. Ch. B. XV, p. 18.

Sulfiden von Quecksilber, Kadmium und Arsen angestellt habe. Ich beschränkte mich in diesen Fällen darauf, das Verhalten des Schwefels gegen Jodalkyl zu prüfen.

Loir[1]) hat schon seine Verbindungen von dem Typus $HgX_2 . SR_2$ (X = Halogen; R = Alkyl) nicht bloss auf dem Wege der direkten Anlagerung von Alkylsulfid an Quecksilberhaloid bekommen, sondern auch beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Halogenalkyl mit Quecksilbersulfid auf 100° im Bombenrohre. Als ich diesen letzteren Versuch mit der Abänderung wiederholte, dass ich Quecksilbersulfid mit Jodalkyl ohne Anwesenheit eines Verdünnungsmittels unter Druck erhitzte, kam ich zu ganz anderen Ergebnissen.

Trockenes schwefelfreies Quecksilbersulfid wurde mit einem starken Überschuss von Jodäthyl 48 Stunden lang unter Druck auf 75° erwärmt. Es verwandelte sich dabei in eine gelbe Masse, die aus Aceton oder Alkohol umkrystallisiert, schön gelbe glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 108° bildete. Man kann sie stundenlang auf 100° erwärmen, ohne dass eine Gewichtsabnahme erfolgt.

Die Zahlen der Analyse sind folgende:

Berechnet für $HgJ_2 . SJ(C_2H_5)_3$:		Gefunden:
28,57 %	Hg	28,76 %
10,34	C	10,58
2,15	H	2,38
54,31	J	54,40

Diese Verbindung, das Doppelsalz $HgJ_2 + SJ(C_2H_5)_3$, ist also identisch mit der von mir aus Quecksilbermerkaptid und Jodmethyl dargestellten, aber verschieden von dem Präparate Loirs, das bei 110° schmilzt und die Zusammensetzung $HgJ_2 . S(C_2H_5)_2$ besitzt.

Als ich das Quecksilbersulfid in derselben Weise mit Jodmethyl behandelt hatte, konnte ich dem Reaktionsgemische mit heissem Alkohol durchscheinende gelbe Blätter vom Schmelzpunkte 160° entziehen, die ebenfalls bei 100° gewichtskonstant bleiben. Die Analyse stimmt auf die der vorigen Äthylverbindung entsprechende Methylverbindung $HgJ_2 . + SJ(CH_3)_3$.

Berechnet für $HgJ_2[SJ(CH_3)_3]$:		Gefunden:	
30,43 %	Hg	29,3 %;	30,12 %
57,80	J	59,0	58,24
5,5	C	5,1	5,2
1,37	H	1,51	1,47

1) Vgl. l. c. p. 14.

Loir dagegen bekam aus Quecksilbersulfid und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung den Körper $HgJ_2 . S(CH_3)_2$ mit dem Schmelzpunkte 87°. Meine Analyse und der von mir gefundene Schmelzpunkt beweisen auch in diesem Falle wieder die Verschiedenheit der beiden Produkte. Man ersieht daraus, wie erheblich der Einfluss des Verdünnungsmittels (Alkohol) bei den Loir'schen Versuchen war.

Kadmiumsulfid wurde nur wenig angegriffen, als ich es 24 Stunden mit Jodäthyl auf 75° unter Druck erwärmte. Erst nach zweitägigem Erhitzen im Bombenrohre auf 100° trat vollkommene Verwandlung des Sulfides ein. Das Reaktionsprodukt war durch ausgeschiedenes Jod dunkel gefärbt und wurde farblos, als dieses durch wiederholtes Ausziehen mit Äther entfernt war. Aus seiner Lösung in Aceton krystallisiert das Produkt in grossen, anscheinend rhombischen Krystallen, die in Äther und Chloroform unlöslich, in Aceton und Methylalkohol leicht löslich sind. Bei 119° schmelzen sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich stärker erhitzt unter Abgabe von Joddämpfen zersetzt. Die Krystalle sind bei 100° gewichtskonstant. Ihre Zusammensetzung ist die eines Doppelsalzes

$$\text{Kadmiumjodid} + \text{Sulfinjodid} = CdJ_2 + SJ(C_2H_5)_3.$$

Berechnet für $CdJ_2 . SJ(C_2H_5)_3$:		Gefunden:
11,84 %	C	11,61 %
2,48	H	2,60

Klinger und Maassen[1]) haben das Kadmiumsulfid der Einwirkung von Jodmethyl unterworfen und dabei die entsprechende Methylverbindung $CdJ_2 . SJ(CH_3)_3$ in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 167° bekommen.

Das Zinnsulfür verhält sich nach ihren Versuchen analog wie Kadmiumsulfid und bildet das Doppelsalz $SnJ_2 . SJ(CH_3)_3$ in Gestalt gelber Nadeln.

Beim Arsentrisulfid dagegen, das sie als drittes und letztes Beispiel in dieser Beziehung studierten, beobachteten sie insofern eine Komplikation, als sich da Jodmethyl auch an das Metall lagerte unter Bildung einer metallorganischen Verbindung.

Als sie nämlich das trockene Sulfid mit Jodmethyl im Rohre auf 100° erhitzten, entstanden blauschwarze Nädelchen, die sich als ein Gemenge des Doppelsalzes $As_2J_6 + 3[SJ(CH^3)_3]$ und eines Methyl-

1) Klinger-Maassen, Lieb. Ann. B. 252, p. 258 ff.

arsentetrajodides $As(CH^3)J_4$ erwiesen. Ehe ich noch von dieser Arbeit Kenntnis genommen hatte, studierte ich ebenfalls die Reaktion von Arsensulfür mit Jodmethyl und kam dabei zu folgenden Ergebnissen, die etwas von denen der obengenannten Forscher abweichen.

Frisch dargestelltes trockenes und schwefelfreies Arsentrisulfid wurde 36 Stunden lang mit viel Jodmethyl auf 75° unter Druck erwärmt. Es erschien dabei an Stelle des Sulfides ein Gemisch blauschwarz glänzender Nädelchen und eines orangeroten krystallinischen Körpers. Durch dreitägiges Sieden des Gemenges mit Jodmethyl am Rückflusskühler vermehrte sich die Menge des schwarzen Produktes noch etwas.

Wenn man das Gemisch mit absolutem Alkohol oder Aceton digeriert, so färben die Solventien sich dunkelrot und die schwarze Substanz verschwindet. Zurück bleibt eine orange gefärbte Masse.

Ich untersuchte zunächst diese letztere. Sie schmilzt bei 148° zu einer roten Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen gelbe Dämpfe und Jod abgibt, wobei gleichzeitig Geruch nach Methylsulfid auftritt.

Destilliert man die Substanz mit concentrierter Salzsäure, so scheidet sich in der mit Wasser gefüllten Vorlage Arsentrisulfid aus. Ich beobachtete dabei, dass sich auch reines Arsentrisulfid beim Kochen mit Salzsäure verflüchtigt, welches Verhalten O. Piloty[1]) zu einer quantitativen Trennung des Arsens von Antimon benutzt hat. Es erklärt sich das jedenfalls durch eine intermediäre Bildung von Arsentrichlorid. — Die Substanz löst sich in Natronlauge, Natriumbikarbonat und Schwefelammonium. Säuren fällen aus diesen Lösungen Arsensulfür.

Bei der Analyse wurden Arsen und Schwefel in einer Portion nach der Methode von Karius bestimmt. Ich verdampfte nach der Oxydation mit Salpetersäure im Einschmelzrohre die Säure auf dem Wasserbad und fällte das Arsen in der stark ammoniakalisch gemachten wässerigen Lösung mit frischem Magnesiagemisch. Zum Auswaschen des Niederschlages von Ammoniummagnesiumarseniat benutzte ich 8proz. Ammoniakwasser. Das Pyroarseniat ist vollkommen glühbeständig.

Im Filtrate wurde dann nach Entfernung des Ammoniaks die Schwefelsäure gefällt.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

---

1) O. Piloty, Ber. 30.

19,85 %	As
64,1	J
4,32	C
1,21	H
10,6	S

Es scheint darnach keine einheitliche Verbindung vorzuliegen, sondern vielleicht ein Gemenge von den beiden folgenden Doppelsalzen:

$As_2S_2J_2 . SJ(CH_3)_3$		$As_2SJ_4 . SJ(CH_3)_3$:	
Berechnet:		Berechnet:	
22,4 %	As	16,85 %	As
56,5	J	70,86	J
5,38	C	4,05	C
1,3	H	1,01	H
14,3	S	7,2	S

Als ich die rotgefärbten Alkohol- und Aceton-Auszüge von dem Reaktionsgemisch, das aus Arsentrisulfid und Jodmethyl in der Druckflasche entstanden war, eindunstete, hinterliessen sie schwarze, metallisch glänzende Krusten. Ihre Analyse ergab folgende Werte, die auf ein Doppelsalz von der Formel $As_2J_6 . [SJ(CH_3)^3]_2$ stimmen.

Berechnet für $As_2J_6[SJ(CH^3)_3]_2$:		Gefunden:
11,35 %	As	11,1 %
76,83	J	76,80, 77,21

Das Verhalten meiner Substanz gegen Jodlösung befürwortet ebenfalls die Annahme einer solchen Verbindung. Nämlich 0,450 g von ihr in Bikarbonat gelöst, verbrauchten 13,8 ccm $\frac{N}{10}$ Jodlösung = 0,174 g Jod, während theoretisch zur Oxydation von 0,450 g des reinen Doppelsalzes $As_2J_6[SJ(CH^3)_3]_2$ 0,173 g Jod erforderlich sind.

Theoretische Zusammenfassung.

Die Arbeiten von Loir[1]) und Blomstrand[2]) haben das thatsächliche Ergebnis gebracht, dass gewisse Metallhaloide wie PtX_2, HgX_2 im stande sind, sich mit Alkylsulfid zu Verbindungen von dem Typus $HgX_2 . SR_2$ und $PtX_2 . (SR_2)_2$ zu vereinigen. (X = Halogen; R = Alkyl.)

Man kann zur Erklärung dieser Reaktion folgendes annehmen.

Wenn Schwefel, der bereits mit zwei positiven Alkylen verbunden ist, noch an positives Metall wie Platin oder Quecksilber tritt, so bildet sich aus Metall, Schwefel und Alkyl ein Komplex von derartig basischem Charakter, dass er sehr beständige Halogensalze zu liefern vermag.

Beispiel:

$$PtJ_2 + 2S(C_2H_5)^2 = \begin{array}{l} C_2H_5 - \\ C_2H_5 - \end{array} \underset{\underset{J}{\|}}{S} - Pt - \underset{\underset{J}{|}}{S} \begin{array}{l} - C_2H_5 \\ - C_2H_5 \end{array}$$

Dann steht aber zu erwarten, dass Schwefel, der anstatt mit zwei Alkylen, einerseits mit Alkyl und andererseits mit Metall (wie Platin oder Quecksilber) verbunden ist, sich ebenso verhalten wird, wenn er Gelegenheit hat, auch noch Alkyl und Halogen aufzunehmen.

Meine Versuche haben diese Vermutung aber nur beim Platin bestätigt.

Das Platomerkaptid gab thatsächlich mit Jodalkyl dieselben Verbindungen, die früher aus Platinjodür und Alkylsulfid erhalten worden sind.

---

1) Vgl. l. c.

2) Vgl. l. c.

$$Pt(SC_2H_5)_2 + 2JC_2H_5 = \begin{matrix} C_2H_5 & & & & C_2H_5 \\ C_2H_5 & & & & C_2H_5 \\ & S & - Pt - & S & \\ & | & & | & \\ & J & & J & \end{matrix}$$

Es erscheint mir nun berechtigt, dem Platoäthylsulfinjodid auf Grund dieser neuen Bildungsweise in Übereinstimmung mit Blomstrand einen symmetrischen Bau zuzuschreiben. Der Umstand, dass Silbernitrat sofort alles Jod aus dieser Verbindung herausnimmt, kann den Schluss nur noch bestätigen, da man ja annimmt, dass in den symmetrischen Platoalkylsulfinhaloiden das Halogen vollständig vom Platin getrennt ist und deshalb leichter abgespalten werden kann, im Gegensatz zu den unsymmetrischen Formen, in denen man sich noch die Hälfte des Halogens direkt an Platin und dadurch fester gebunden denkt. Aber die symmetrische Struktur lässt ihrerseits wieder zwei Möglichkeiten zu, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

I

$$\begin{matrix} C_2H_5 & & & & C_2H_5 \\ C_2H_5 & - S - & Pt^{II} & - S & - C_2H_5 \\ & J & & J & \end{matrix}$$

II

$$\left[\begin{matrix} J & & S(C_2H_5)_2 \\ & Pt^{II} & \\ J & & S(C_2H_5)_2 \end{matrix} \right]$$

Formel I ist die von Blomstrand vertretene. Stellt man aber die Platoalkylsulfinsalze in Parallele zu den Platinammoniakverbindungen, indem man sich deren Ammoniakmoleküle durch Sulfidmoleküle ersetzt denkt, so kommt man zu Formel II, die der Werner'schen [1]) Auffassung von den Platosamminen entspricht.

Meine experimentellen Resultate bringen nun auch für diese engere Wahl eine gewisse Entscheidung, wie folgende Überlegung zeigt.

Wären im Platoalkylsulfinjodide im Sinne Werners angelagerte Äthylsulfidmoleküle vorhanden, dann hätte sich, ähnlich wie bei meinen Versuchen mit Quecksilbermerkaptid und den verschiedenen Sulfiden wie auch noch in vielen anderen Fällen durch weitere Einwirkung von Jodäthyl auf Alkylsulfid ein Sulfinjodid bilden sollen, das sich eventuell mit dem Platohaloid zu Doppelsalzen vereinigt hätte. Trotzdem nun das Platomerkaptid mit viel Jodäthyl zwei Tage lang auf 70—80° erhitzt wurde, blieb doch die Reaktion stehen, nachdem auf einen Merkaptidrest ein Jodäthyl aufgenommen war. Das spricht entschieden für die Blomstrand'sche Formel des Platoäthylsulfinjodides. Denn wenn die Platinschwefelbindungen, wie sie im Mer-

1) Ztschrft. f. anorg. Ch. B. III, p. 268, 311; B. IX, p. 409.

kaptid angenommen werden müssen, erhalten bleiben, dann kann bei der Einwirkung von Jodäthyl von jedem Schwefelatom nur noch ein Alkyl und ein Jod aufgenommen werden.

Meine Untersuchung des Schwefels im Quecksilbermerkaptid führte zu ganz anderen Resultaten.

Bei der Einwirkung von Jod- bezüglich Bromalkyl konnten jedesmal drei verschiedene Produkte gefasst werden. Zuerst entstehen Verbindungen von der empirischen Formel Hg(SR)X, die ich auch noch auf zwei anderen Wegen erhalten habe, nämlich einmal aus Quecksilberhaloid und Merkaptan und ferner aus Quecksilberhaloid und Quecksilbermerkaptid. Ein ganz entsprechender Körper, der an Stelle des Halogens einen Salpetersäurerest enthält und die empirische Zusammensetzung $Hg(SR)NO_3$ hat, bildete sich als Zwischenprodukt bei der Oxydation von Quecksilbermerkaptid mit Salpetersäure. Ich bekam dasselbe Produkt aus Quecksilbermerkaptid und Merkurinitrat und schliesslich bei der Behandlung von Quecksilbermerkaptid mit nitrosen Dämpfen.

Von der Natur dieser Verbindungen sind nun zwei Auffassungen möglich. Sie sind entweder Doppelsalze von Merkurihaloid bez. Merkurinitrat mit Quecksilbermerkaptid oder sie sind sogenannte „gemischte Salze" des zweiwertigen Quecksilbers, entsprechend der Formulierung: X—Hg—SR.

Von den Versuchsergebnissen sprechen folgende gegen das Vorliegen von Doppelsalzen.

1. Alle drei Verbindungen konnten mit viel Wasser oder Alkohol stundenlang digeriert und sogar gekocht werden, ohne dass der geringste Zerfall zu bemerken war. Wären die Verbindungen aber wirklich Doppelsalze, so hätte nach den bisherigen Erfahrungen mindestens eine partielle Zersetzung in die komponierenden Salze eintreten sollen, da ja die angewandten Solventien immer Lösungsmittel für eine der betreffenden Komponenten darstellten, während die andere in ihnen schwer oder sehr sehwer löslich war.

2. In dem Falle, dass die Merkaptoverbindungen Doppelsalze sind, würde Ammoniak, das eine so ausserordentlich energische Reaktionsfähigkeit gegen Quecksilbersalze zeigt, sicher den Doppelsalzverband sprengen und mit dem Jodide, Bromide oder Nitrate des Quecksilbers die gewöhnlichen Merkuriammoniumverbindungen bilden. Es würden also entstehen aus dem Jodide entweder $HgJ_2 . NH_3$ oder $HgJ_2 . (NH_3)^2$; aus dem Bromide Merkuriammoniumbromid $HgNH_2 . Br$, das dem unschmelzbaren Präzipitat entspricht, oder Merkuridiammo-

niumbromid $Hg(NH_3)_2Br_2$, das Analogon des schmelzbaren Präzipitates; aus dem Nitrat schliesslich das Oxydimerkuriammoniumnitrat $Hg—O—HgNH_2.NO_3$.

Mein Studium des Verhaltens der Merkaptosalze gegen Ammoniak brachte dagegen Resultate, die von dieser Annahme durchaus abweichen.

Quecksilbermerkaptojodid reagierte selbst unter Druck nicht mit Ammoniak.

Quecksilbermerkaptobromid $Hg(SC_2H_5)Br$ gab eine Verbindung $[Hg(SC_2H_5)Br]_2NH_3$ und Quecksilbermerkaptonitrat $Hg(SC_2H_5)NO_3$ eine solche von der Formel $[Hg(SC_2H_5)NO_3]NH_3$.

Diese Thatsachen stehen zu der Auffassung der Merkaptoverbindungen als Doppelsalze im schärfsten Widerspruch. Selbst die Annahme, dass etwa die entstandenen Merkuriammoniumverbindungen mit dem Quecksilbermerkaptid, das in diesem Falle wegen seines Unvermögens, mit Ammoniak zu reagieren, als solches frei werden musste, sich zu Doppelsalzen vereinigt hätten, giebt hier keine Erklärung. Diese Vermutung ist jedoch schon an und für sich unwahrscheinlich, weil es mir nicht gelungen ist, irgend ein Doppelsalz aus Quecksilbermerkaptid und Präzipitat zu erhalten.

3. Ich habe kein Doppelsalz von Quecksilbermerkaptid mit Quecksilbercyanid bekommen, obwohl das letztere von allen Quecksilbersalzen die ausgesprochenste Neigung zur Doppelsalzbildung zeigt.

Nur ein Umstand scheint die Auffassung der Merkaptoverbindungen als Doppelsalze zu befürworten, nämlich ihre Bildungsweise aus Quecksilbermerkaptid und dem Merkurihaloid bez. Merkurinitrat. Aber im Hinblick auf die angeführten Versuchsergebnisse wird man sich wohl zu der Annahme entschliessen, dass z. B. die Bildung von Quecksilbermerkaptojodid aus Quecksilbermerkaptid und Quecksilberjodid unter teilweiser Verschiebung der Jodatome und Merkaptidreste vor sich geht. Und wenn eine solche Verschiebung notwendig ist, dann ist auch leicht fasslich, warum Quecksilbercyanid mit Quecksilbermerkaptid nicht reagiert. In dem Quecksilbercyanid sind eben die Cyangruppen äusserst fest gebunden, wie aus seinem abnormen Verhalten gegen Natronlauge und Ammoniak folgt.

Ich glaube also, dass die Merkaptoverbindungen wirklich als gemischte Salze [1]) anzusehen sind, die durch die Fähigkeit des Queck-

1) Vgl. Herty J., Ann. Chem. Soc. 18, p. 130—142. — M. Vèzes, Ann. d. chim. phys. 29, p. 145. — C. r. d. x. 29, p. 145. — Miolatti, Att. R. Akad. d. Linc. Rom. 1896, II. Sem. 144.

silbers, nicht elektrolytisch dissoziierende Salze (wie das Merkaptid) zu liefern, entstanden sind.

Von hervorragendem Interesse erscheint dabei die ausgesprochene Tendenz des Merkuriatomes, seine beiden Affinitäten gegen verschiedene Acide abzusättigen.

Quecksilberjodid und Quecksilbermerkaptid sind beide sehr beständige Verbindungen, und doch tritt bei ihrer Vereinigung in alkoholischer Lösung eine Verschiebung von Jod- und Merkaptanrest ein, um das unsymmetrische Merkaptojodid $Hg(SC_2H_5)J$ zu bilden.

In der zweiten Phase der Reaktion zwischen Quecksilbermerkaptid und Halogenalkyl entsteht Quecksilberhaloid, das sich mit dem Sulfinsalz, welches durch Anlagerung von überschüssigem Halogenalkyl an primär gebildetes Alkylsulfid entstanden ist, zu Doppelsalzen vereinigt.

Und zwar tritt das Quecksilberhaloid entweder mit einem oder mit zwei Molekülen Sulfinsalz zusammen, wobei Doppelsalze von dem Schema A + B oder A + 2B resultieren.

Wenn sich die Einwirkung des Halogenalkyles auf Quecksilbermerkaptid unter Druck und bei höherer Temperatur vollzieht, so erhält man nur das Doppelsalz

$$HgX_2 + 2[SX(R)_3] = A + 2B.$$

Derartige Doppelsalze von Metallhaloiden mit Sulfinhaloiden sind schon in grösserer Zahl bekannt; sie wurden aber alle auf anderen Wegen dargestellt, wie ich es im experimentellen Teile schon eingehender besprochen habe.

Das Platomerkaptid und das Quecksilbermerkaptid unterscheiden sich also in ihrem Verhalten gegen Halogenalkyl prinzipiell von einander.

Im Platomerkaptide geht der zweiwertige Schwefel durch Anlagerung von Jodalkyl in den vierwertigen über, ohne deshalb aus dem festen Verbande mit Platin zu treten. Es entstehen die Platoalkylsulfinsalze.

Beim Quecksilbermerkaptide dagegen bewirkt das Halogenalkyl nacheinander die Abspaltung der beiden Schwefelatome von dem Quecksilber, indem jedesmal Alkyl an die Stelle einer Metallbindung tritt. Hier bilden sich also Quecksilberhaloid einerseits und Alkylsulfid andererseits. Ist nun noch freies Halogenalkyl vorhanden, so vereinigt sich dieses mit dem Alkylsulfide zu Sulfinsalz, das dann mit Quecksilberhaloid Doppelsalze giebt.

Diese Reaktionen stellen sich in Formeln folgendermassen dar:

$$\text{I. } Pt\begin{matrix}-SR\\-SR\end{matrix} + 2RX = Pt\begin{matrix}-R\\-S-R\\-X\\-R\\-S-R\\-X\end{matrix}$$

$$\text{a) } Hg\begin{matrix}-S-R\\-S-R\end{matrix} + RX = Hg\begin{matrix}-X\\-S-R\end{matrix} + S\begin{matrix}-R\\-R\end{matrix}$$

II.

$$\text{b) } Hg\begin{matrix}-X\\-S-R\end{matrix} + RX = Hg\begin{matrix}-X\\-X\end{matrix} + S\begin{matrix}-R\\-R\end{matrix}$$

$$2S\begin{matrix}-R\\-R\end{matrix} + 2RX = 2S\begin{matrix}-R\\-R\\-X\end{matrix}$$

Meine Untersuchung des zweifach am Metall gebundenen Schwefels in verschiedenen Sulfiden ergab ganz ähnliche Resultate, indem auch hier die Einwirkung von Halogenalkyl eine Trennung von Metall und Schwefel zur Folge hatte und zu Doppelsalzen von Metallhaloiden mit Sulfinhaloiden führte. Klinger und Maassen[1]) kamen zu gleichen Ergebnissen, als sie das Verhalten von Sulfiden in dieser Beziehung studierten.

Der zweiwertige Schwefel ging zwar stets in den vierwertigen über, wurde aber dabei immer von dem Metall abgespalten. Man kann also wohl allgemein sagen: Der an Metall und Alkyl gebundene zweiwertige Schwefel verhält sich in einzelnen Fällen (z. B. im Platomerkaptide) ebenso wie der mit zwei Alkylen vereinigte, indem er unter Aufnahme von Alkyl und Halogen Sulfinsalze liefert, die an Stelle eines dritten Alkyles eine Metallbindung enthalten.

Der zweifach an Metall gebundene Schwefel dagegen scheint nach den bisherigen Erfahrungen diese Fähigkeit nicht mehr zu haben, so dass bis jetzt noch keine Sulfinbasen bekannt sind, in denen zwei Alkyle durch zwei Metallbindungen ersetzt sind.

---

1) Klinger und Maassen, Lieb. Annal. B. 252, p. 256 ff.